

POLYOLEFIN SEPARATOR

Patent number: JP2002367589
Publication date: 2002-12-20
Inventor: AKASHI KAZUO
Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP
Classification:
- international: **B29C67/20; C08J9/00; C08J9/26; H01M2/16;**
B29C55/12; B29C67/20; C08J9/00; H01M2/16;
B29C55/12; (IPC1-7): H01M2/16; B29C55/12;
B29C67/20; C08J9/00; C08J9/26; B29K23/00; B29L7/00;
B29L31/14; C08L23/00
- european:
Application number: JP20010174117 20010608
Priority number(s): JP20010174117 20010608

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002367589**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyolefin separator with high strength, low pore-blocking temperature, and low shrinkage percentage. **SOLUTION:** This polyolefin separator is composed of polyolefin resin containing high molecular weight polyethylene having a viscosity average molecular weight of 500,000 or more and polyethylene having a viscosity average molecular weight of less than 500,000, and has a piercing strength of 20 g/&mu m or more, a pore blocking temperature of 135 deg.C or less, and a shrinkage percentage of 30% or less at 135 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-367589

(P2002-367589A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	P 4 F 0 7 4
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 2 1 0
67/20		67/20	P 4 F 2 1 2
C 0 8 J 9/00	C E S	C 0 8 J 9/00	C E S A 5 H 0 2 1
9/26	1 0 2	9/26	1 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-174117(P2001-174117)

(22) 出願日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 明石 和男

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンセパレーター

(57) 【要約】

【課題】 高い強度と低い孔閉塞温度と低い収縮率のポリオレフィンセパレーターを提供する。

【解決の手段】 粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂からなるセパレーターであって、突刺強度が20 g/μm以上、孔閉塞温度が135℃以下、135℃における収縮率が30%以下であることを特徴とするポリオレフィンセパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂からなるセパレーターであって、突刺強度が20g/μm以上、孔閉塞温度が135℃以下、135℃における収縮率が30%以下であることを特徴とするポリオレフィンセパレーター。

【請求項2】 同方向回転二軸押出機を用いて押し出した粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂を、ポリエチレンの融点以上の温度で二軸延伸して得られる無孔質フィルムを多孔化してなることを特徴とする請求項1記載のポリオレフィンセパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオレフィンセパレーターに関するものであり、特にリチウムイオン二次電池等に適した高分子量ポリエチレンを含むポリオレフィンセパレーターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリオレフィンセパレーターは、リチウムイオン二次電池などの電池のセパレーターとして用いられてきたが、近年電池を使用する携帯電話やノート型パーソナルコンピュータや情報端末などの機器の小型化や高機能化が進み、より小型で大容量の電池が求められている。電池を小型化すると同時に容量を大きくするには、電池の内部に電極活物質や電解液をより多く充填する事が必要であり、このため電池に使用するポリオレフィンセパレーターの厚みを薄くすることが求められている。一方、電池の容量が大きくなると電池の内部に蓄積されるエネルギーは大きくなるため、電池の安全性に関するポリオレフィンセパレーターの機能をより高度化することが求められている。電池の安全性に関するポリオレフィンセパレーターの機能としては以下の機能が求められる。

【0003】(a)電池を製造する際の短絡不良を少なくするために、常温での高い強度、(b)電池が加熱された場合に、より高温まで電池内部の短絡を防ぐため、高温での高い強度、(c)電池が過充電状態におかれた場合に、より低い温度で速やかにセパレーターの孔が閉塞して電流を遮断するためのシャットダウン機能、(d)電池が加熱されたり過充電状態に至って温度が上昇した場合にセパレーターが収縮して電池の内部で正極と負極が接触してしまうことを防ぐための、高温までの寸法安定性。

【0004】上記(a)の常温での強度や(b)の高温での強度は、ポリオレフィンセパレーターの厚みが薄くなると低下する傾向があり、ポリオレフィンセパレーターの常温での強度や高温での強度を高めるために、平均

分子量が30万を越える高分子量ポリエチレンを用いることが従来より提案されている。高分子量ポリエチレンは熔融粘度がきわめて高く、高分子量ポリエチレン単体を押し出し成形することが難しいため、特開昭60-242035号公報には平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンを流動パラフィンなどの溶剤に溶解して成形したあと、溶剤を抽出して多孔化したセパレーターが、特開昭60-255107号公報には平均分子量が40万以上の高分子量ポリエチレンにステアリルアルコールなどの可塑剤を混合して成形したあと、可塑剤を抽出して多孔化したセパレーターが提案されている。

【0005】しかし、特開昭60-242035号公報や特開昭60-255107号公報で提案されている高分子量ポリエチレンだけからなるセパレーターは、分子量が小さいセパレーターと比べて孔が閉塞する温度が高くなる傾向がある。高分子量ポリエチレンセパレーターのシャットダウン機能を向上させたセパレーターとして、高分子量ポリエチレンと低分子量ポリエチレンを含むポリエチレンセパレーターが提案されている。

【0006】たとえば、特開平2-21559号公報には平均分子量100万以上のポリエチレンと平均分子量が30万以下のポリエチレンと可塑剤を混合して成形したあと可塑剤を抽出して多孔化したセパレーターが提案されており、特開平3-105851号公報には、その値が大きいほど分子量分布が広いことを意味する重量平均分子量/数平均分子量の値が10以上である分子量分布が広い高分子量ポリエチレンを流動パラフィンに溶解した溶液を成形したあと、流動パラフィンを抽出して多孔化したセパレーターが提案されており、特開平7-29563号公報には平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと平均分子量が50万未満のポリエチレンとからなる樹脂にステアリルアルコールなどの可塑剤を添加して成形したあと可塑剤を抽出して多孔化したセパレーターが提案されている。

【0007】これらの特許で提案されているセパレーターはいずれも、多孔化するために後で抽出する溶剤や可塑剤をポリエチレンに混合して成形されるセパレーターであって、薄膜化するためや強度を向上させるために行われる延伸が、溶剤や可塑剤を抽出除去して多孔化した後に行われる場合と、溶剤や可塑剤を含んだまま行われる場合があるが、溶剤や可塑剤を抽出除去した後に延伸を行う場合でも、溶剤や可塑剤を含んだまま延伸を行う場合でも、熔融状態で延伸を行うことは難しい。

【0008】溶剤や可塑剤を抽出除去して多孔化した後に延伸を行う場合、ポリエチレンの融点以上で延伸を行うと孔が閉塞して多孔化構造が失われてしまうため、特開平2-21559号公報では延伸を融点以下の温度である10～130℃で行うように記載されている。このようにポリエチレンの融点より低い温度で延伸されたセパレーターが加熱されると、ポリエチレンが熔融してセ

パレーターの孔が閉塞する前にセパレーターは収縮し始めるため、このようなセパレーターを用いた電池が加熱されたり過充電状態におかれると、セパレーターの孔が閉塞して電流が遮断される前にセパレーターが収縮し電池内部の正極と負極が接触して短絡する傾向がある。

【0009】溶剤や可塑剤を含んだまま延伸する場合、溶剤や可塑剤を混合すると高分子量ポリエチレンの融点が低くなるため、高分子量ポリエチレン本来の融点より高い温度で延伸することが難しくなる。たとえば特開平3-105851号公報の実施例では、高分子量ポリエチレンの融点より低い115℃や125℃で延伸が行われている。このように、高分子量ポリエチレンの融点より低い温度で延伸されたセパレーターは、上記特開平2-21559号公報のセパレーターと同じ様に、セパレーターの孔が閉塞する温度より低い温度で収縮する傾向がある。

【0010】一方、特開平7-29563号公報には可塑剤を混合した高分子量ポリエチレンを熔融状態で延伸するセパレーターが提案されているが、熔融した高分子量ポリエチレンの分子が可塑剤によって希釈されるために分子間の絡み合いが少なく、延伸力が高分子量ポリエチレン全体に伝達されにくいために、高分子量ポリエチレン分子の配向度が小さく、強度が小さいセパレーターとなる傾向がある。特開平7-29563号公報の実施例に記載のセパレーターの25μmの厚み当たりの突刺強度は最大でも254gであり、可塑剤を含んだ高分子量ポリエチレンを熔融状態で延伸したセパレーターを、より薄いセパレーターが求められている大容量電池に用いることは難しい。このように、従来の高分子量ポリエチレンに溶剤や可塑剤を混合して成形するセパレーターでは、高い強度と高温での寸法安定性を併せ持つことは困難であった。

【0011】最近になって溶剤や可塑剤を混合することなく高分子量ポリエチレンを押し出成形して延伸したセパレーターが提案されている。特開平11-291317号公報、特開2000-119432号公報、特開2000-143867号公報には炭酸ガスや窒素ガスなどの高分子量ポリエチレンと非反応性のガスを混合して押し出し成形したセパレーターが、特開平11-302436号公報には135℃のデカリン溶液で測定された極限粘度が2.5dl/g以上で重量平均分子量/数平均分子量が10以下の高分子量ポリエチレンを溶媒や可塑剤を混合しないで押し出し成形したセパレーターが提案されている。

【0012】しかし、特開平11-291317号公報、特開2000-119432号公報、特開2000-143867号公報に提案されているセパレーターでは、非反応性ガスと共に押し出された高分子量ポリエチレンは、延伸される前に既に多孔質構造を形成しているため、延伸を高分子量ポリエチレンの融点以上で行うと

多孔質構造が失われてしまうことになる。従って、特開平11-291317号公報、特開2000-119432号公報、特開2000-143867号公報では、延伸は高分子量ポリエチレンの融点より低い温度で行われており、セパレーターの孔が閉塞する温度での収縮を小さくすることは難しい。

【0013】一方、特開平11-302436号公報に提案されているセパレーターは、溶剤や可塑剤を混合することなく高分子量ポリエチレンを押し出し成形し、押し出された熔融状態の高分子量ポリエチレンをインフレーションフィルム成形法により延伸して無孔質フィルムを作り、得られた無孔質の高分子量ポリエチレンフィルムを多孔化処理することにより得られるセパレーターである。溶剤や可塑剤を含まない高分子量ポリエチレンは、熔融状態で分子間の絡み合いが多く延伸力が高分子量ポリエチレン全体に伝達されるために、熔融状態でも延伸が可能であることは良く知られており、熔融状態で延伸された高分子量ポリエチレンは熔融するときの収縮は小さく、これを多孔化して得られるセパレーターは孔が閉塞する時の収縮が小さいものとなる。

【0014】また、高分子量ポリエチレンを融点以上の温度で延伸すると、高い融点を示す伸びきり鎖結晶と低い融点を示す折り畳み鎖結晶からなる一般にシシカバ構造とよばれる結晶構造が形成されることは従来より知られており、融点以上の温度で延伸された高分子量ポリエチレンセパレーターは、低い温度で延伸された高分子量ポリエチレンセパレーターと比べて、より低い温度で熔融する結晶を有するため、より低い温度で孔が閉塞するという特長を持っている。

【0015】高分子量ポリエチレンのシシカバ構造については、例えば1993年発行の高分子学会編集「高分子を並べる」などに総説されているように、Kellerらによって高分子量ポリエチレンの溶液の流動配向による繊維状結晶の構造として発見され、次にOdde1らによって高分子量ポリエチレンの融液の流動配向結晶の構造として発見されたものであることは良く知られている。KellerやOdde1が発見したシシカバ構造を有する結晶はいずれも高分子量ポリエチレンを一方向に延伸した場合に得られた結晶であるが、特開平11-302436号公報に提案されているセパレーターのような二軸延伸された高分子量ポリエチレンでも伸びきり鎖結晶と折り畳み鎖結晶からなる構造ができることは、飯田氏らによって1977年9月発行の「高分子論文集」Vol. 34, No. 9の653ページから659ページにかけて報告されており、657ページには高分子量ポリエチレンセパレーターで観察される葉脈状のフィブリル構造も報告されている。

【0016】なお、溶剤や可塑剤を用いないで多孔化する方法としては、特開昭55-161830号公報に無孔質のポリオレフィンフィルムに非晶性部分を溶解する

溶媒を接触させて非晶性部分に孔を形成する方法が提案されており、延伸したポリオレフィンフィルムの方が開孔しやすいことが記載されている。高分子量ポリエチレンを延伸した場合の結晶の配向は、特開昭58-89326号公報に記載されているように、高分子量ポリエチレンの結晶のラメラ面が延伸方向に対して垂直に配向し、結晶のa軸は延伸方向に垂直に配向する。

【0017】これらのことから、ポリエチレンの非晶性部分を溶解する溶媒と接触させて開孔する方法では、融点以上で延伸した高分子量ポリエチレンが開孔しやすいことの理由は次のように考えられる。ポリエチレンの結晶と結晶の間はa軸の方向に広がりやすく、延伸されることによって結晶のa軸が延伸方向と垂直な方向に揃うと、結晶と結晶の間が開く方向が揃うために、結晶と結晶の間に存在する非晶性部分に、非晶性部分を溶解する溶媒が浸透しやすくなるものと考えられる。

【0018】延伸していない高分子量ポリエチレンでは、結晶のa軸の方向が揃っていないために、非晶性部分を溶解する溶媒が結晶と結晶の間の非晶性部分に浸透して結晶のa軸方向の間隔が広がっていくと結晶同士がぶつかることが多く、非晶性部分を溶解する溶媒は浸透しにくいと考えられる。特開平11-302436号公報に提案されているセパレーターも、無孔質の高分子量ポリエチレンフィルムの多孔化は、ポリエチレンの非晶性部分を溶解する溶媒を接触させて多孔化する方法で行われているが、特開平11-302436号公報にも、延伸された高分子量ポリエチレンフィルムの結晶のa軸がフィルム面に対して垂直に配向している方が多孔化しやすいことが記載されており、高分子量ポリエチレンは融点以上の温度で延伸すると結晶と結晶の間が広がりやすい結晶のa軸が同じ方向に揃うという性質を有するため、非晶性部分を溶解する溶媒と接触させる方法で多孔化しやすいと言える。

【0019】特開平11-302436号公報は、135℃のデカリン溶液で測定した極限粘度が2.5dl/g以上で重量平均分子量/数平均分子量が10以下のポリオレフィンセパレーターであって、高温での強度を向上させるために分子量分布が狭いポリオレフィンを用いたセパレーターである。特開平11-302436号公報では、重量平均分子量/数平均分子量が10以下のポリオレフィンを得るために、ポリオレフィン中の高分子量成分の分子を押し出し成形によって切断を行っている。分子量が大きいポリマーほど分子が切断されやすいことは良く知られており、分子量が大きい分子ほど長さが長いので、分子の主鎖を構成する原子間の結合が切断される確率が多くなるためと考えられている。

【0020】通常ポリエチレンは分子量に分布を持っており、押し出し成形するときに押出機スクリュを必要以上に高速で回転させたり押出機シリンダーの温度を必要以上に高温にしたりすると、過剰な剪断力や熱エネル

ギーによってポリマー中の高分子量成分の分子が切断されて分子量分布の高分子量成分が減少し、押し出し成形されたポリマーの平均分子量が小さくなると同時に分子量の分布が狭くなってしまうことが知られている。

【0021】特開平11-302436号公報に提案されているセパレーターが、重量平均分子量/数平均分子量を10以下に調整するために、この良く知られた現象を利用していることは、特開平11-302436号公報の実施例の極限粘度と重量平均分子量/数平均分子量を詳細に見ていくと明らかとなる。すなわち、特開平11-302436号公報の実施例2には、極限粘度が14.1dl/gの高分子量ポリエチレンを押し出し機で押し出して、極限粘度が7.8dl/gに低下した重量平均分子量/数平均分子量が3.1のポリエチレンが得られることが、実施例3には、極限粘度が18.2dl/gの高分子量ポリエチレンを押し出して、極限粘度が3.8dl/gに低下した重量平均分子量/数平均分子量が1.9のポリエチレンが得られることが記載されている。

【0022】極限粘度は平均分子量に比例する値であり、高分子量ポリエチレンを押し出し成形することにより極限粘度が低下していることから、押し出し成形によって高分子量ポリエチレンの分子が切断されて平均分子量が低下していることが明らかである。また、実施例2と実施例3の押し出し成形による極限粘度の低下度合いと重量平均分子量/数平均分子量の値とを比べてみると、極限粘度の低下度合いは実施例3では18.2dl/gから3.8dl/gまで低下しており、実施例2の14.1dl/gから7.8dl/gへの低下と比べて、実施例3の方が極限粘度の低下度合いが大きいことが分かる。一方、重量平均分子量/数平均分子量は実施例3が1.9であり、実施例2の3.1と比べて重量平均分子量/数平均分子量が小さいことが読みとれる。

【0023】これらのことは、実施例3の方が、押し出し成形によって平均分子量が大きく低下するとともに分子量分布が狭くなっていることを表している。以上のことから、特開平11-302436号公報に提案されている高分子量ポリエチレンセパレーターは、分子量に分布をもつ高分子量ポリエチレンを押し出し成形する際に、高分子量成分の分子を積極的に切断することにより、重量平均分子量/数平均分子量の値を10以下にしたセパレーターであることが分かる。

【0024】このように高分子量ポリエチレンを押し出し成形する際に、積極的に分子を切断することによって重量平均分子量/数平均分子量を10以下の値に調整する特開平11-302436号公報のセパレーターは、原料の樹脂に高分子量のポリエチレンを用いても、押し出し成形によって平均分子量が低下してしまうため、平均分子量が小さい従来のセパレーターと比べて強度が向上する度合いは小さいものとなっている。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】容量が大きい電池に好適に用いることができる、高い強度と低い孔閉塞温度を有し、高温での収縮が小さく厚みが薄いセパレーターが求められているが、従来より提案されている高分子量ポリオレフィンセパレーターでは、これらの性能を全て満足するものはなかった。本発明は、常温から高温まで高い強度を有するとともに低い孔閉塞温度を有し、高温での収縮が小さいセパレーターを提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂からなるセパレーターが、高い強度を有するとともに低い孔閉塞温度を有し高温での収縮が小さいことを見出し、本発明をなすに至った。即ち、本発明は下記の通りである。

【0027】(1) 粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂からなるセパレーターであって、突刺強度が $20\text{ g}/\mu\text{m}$ 以上、孔閉塞温度が 135°C 以下、 135°C における収縮率が30%以下であることを特徴とするポリオレフィンセパレーター。

(2) 同方向回転二軸押出機を用いて押し出した粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを含むポリオレフィン樹脂を、ポリエチレンの融点以上の温度で二軸延伸して得られる無孔質フィルムを多孔化してなることを特徴とする(1)記載のポリオレフィンセパレーター。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明について、以下製造工程に沿って具体的に説明する。

(1) ポリオレフィン樹脂

本発明に用いるポリオレフィン樹脂は、粘度平均分子量が50万以上であるポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満であるポリエチレンからなるポリエチレン樹脂を含むポリオレフィン樹脂であって、ポリエチレン樹脂は粘度平均分子量が異なるポリエチレンをそれぞれ単独に重合したあと高速ミキサーなどの攪拌装置を用いて混合して用いても良いし、多段重合法によって粘度平均分子量が50万以上のポリエチレンと粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンからなるポリエチレン樹脂を重合して用いても良い。

【0029】なお、粘度平均分子量が50万以上のポリエチレンを単独で用いた場合は、熔融状態で分子間の絡み合いが多すぎるために、融点以上で高い倍率まで延伸することが難しく、延伸することによる強度の向上の度合いが小さく、得られるセパレーターの強度は小さいものとなる。

一方、粘度平均分子量が50万未満のポリエチレンを単独で用いた場合は、熔融状態での粘度が小さいために、延伸を行うことが難しい。融点以上で高い倍率まで延伸することができて、延伸されたセパレーターの強度が大きいものとするために、粘度平均分子量が50万以上の高分子量ポリエチレンを10wt%から90wt%含むポリエチレン樹脂を用いることが好ましい。

【0030】本発明におけるポリエチレンの粘度平均分子量は、以下の方法で求められる M_v である。粘度平均分子量(M_v)は、溶媒としてデカリンを使用し測定温度 135°C にて $[\eta]$ を測定し、次式より計算した。

$$[\eta] = 0.00068 \times M_v^{0.67}$$

本発明で用いるポリオレフィン樹脂には、必要に応じて酸化防止剤、造核剤、無機充填材等の各種添加剤が添加してもよい。また、ポリオレフィン樹脂には、ポリエチレン樹脂の他に、耐熱性や強度などの性能を改良するために、無水マレイン酸などをグラフト化した変性ポリエチレンや変性ポリフェニレンエーテル樹脂やポリアミド樹脂などをブレンドして用いてもよく、これらの樹脂とポリエチレン樹脂との均一な混合体を得るために、必要に応じて相溶化剤を添加することができる。

【0031】(2) 押し出し成形

本発明に用いる押出機は、粘度平均分子量が異なるポリエチレンを均一に熔融混合したり、ポリエチレンとそれ以外の樹脂を均一に熔融混合するために、同方向回転二軸押出機が好ましい。単軸押出機は樹脂を混合混練する能力が同方向回転二軸押出機と比べて小さいため、単軸押出機を用いた場合は、粘度平均分子量が異なるポリエチレン同士の混合やポリエチレン以外のポリマーとの混合が不十分なまま押し出されてしまい、粘度平均分子量が大きいポリエチレンの一部が溶融しないまま粒状に押し出されてしまったり、原料ポリマーの粒子の界面が残って押し出されてしまい延伸工程で破断しやすくなるという問題を生じやすい。

【0032】本発明では、溶剤や可塑剤を含まないポリオレフィン樹脂を熔融状態で延伸するために、ポリオレフィン樹脂に溶剤や可塑剤を混合せずに押し出し成形するが、押し出し成形によって高分子量ポリエチレンの分子量が低下する度合いを少なくするために、ポリオレフィン樹脂を可塑化する効果を有する炭酸ガスを混合して溶融したポリオレフィン樹脂の粘度を小さくし、押し出し成形中の粘性発熱を少なくすることができる。炭酸ガスの混合は、押出機シリンダーに設けた注入孔から炭酸ガスを注入して押出機内でポリオレフィン樹脂と混合する方法で行うことができ、あるいは、押出機に供給する前のポリオレフィン樹脂を炭酸ガスとともに加圧容器に入れて行っても良い。

【0033】炭酸ガスを混合して押し出し成形を行った場合は、ポリオレフィン樹脂を発泡させずに押出機から押し出したり、延伸を行うまでにポリオレフィン樹脂が

ら炭酸ガスを除去しておくことにより、ポリオレフィン樹脂が押出機から大気中に押し出される際に発泡したり、あるいは延伸工程でポリオレフィン樹脂を加熱したときに発泡してポリオレフィン樹脂を熔融状態で延伸することが困難となることを防ぐことができる。

【0034】ポリオレフィン樹脂を発泡させずに押出機から押し出すことは、押出機の出口側にベントポートを設けて炭酸ガスを押出機から排出して押し出す方法や、或いは、押出機の先端に取り付けたダイを冷却して炭酸ガスを含むポリオレフィンが発泡しないように固化させて押し出す方法で行うことができる。炭酸ガスを含む高分子量ポリオレフィンを固化させて押し出した場合は、炭酸ガスが高分子量ポリオレフィン樹脂から放散してしまうまで保管したあと延伸を行うことにより、無孔質フィルムを得ることが出来る。

【0035】(3) 延伸

本発明では、薄いフィルムを得るためやポリオレフィン分子を配向させてフィルムの強度を高めるために、押し出し成形された高分子量ポリオレフィンを延伸して無孔質フィルムを得る。延伸は、一般にチューブラー延伸と呼ばれる筒状に押し出し成形された樹脂の内部に大気などのガスを注入して膨らませることによって延伸する方法で行ってもよいし、一般にフラット延伸と呼ばれるシート状に押し出し成形された樹脂を長さ方向と幅方向のいずれか一方あるいは両方向を延伸する方法で行ってもよい。フラット延伸の場合は、長さ方向と幅方向の両方向を同時に延伸してもよいし、長さ方向と幅方向を逐次延伸してもよい。

【0036】本発明において延伸は、ポリオレフィン樹脂に含まれるポリエチレンが熔融してセパレーターの孔が閉塞するときのセパレーターの収縮を小さくするため、ポリエチレンの低い融点の結晶と高い融点の結晶とからなる構造を形成させるために、ポリエチレンの融点より高い温度で行うのが好ましい。延伸の温度を高くするほど、延伸されたセパレーターが収縮する下限の温度が高くなるが、延伸による強度の向上の度合いは小さくなるので、セパレーターの高温での寸法安定性と強度の両方を満足するように、延伸を行う温度を設定する。例えば、ポリエチレン樹脂の場合には、約135℃から約150℃の範囲で延伸を行うことが好ましい。

【0037】上記のベントポートを設けた押出機を用いて炭酸ガスを含まないポリオレフィン樹脂を押し出す場合は、通常のフィルムやシートを成形する場合と同じように延伸を行うことができる。チューブラー延伸の場合は、熔融したポリオレフィン樹脂を押出機の先端に取り付けたサーキュラーダイから筒状に押し出し、空冷リングなどの冷却装置を用いて筒状の熔融したポリオレフィン樹脂を延伸を行う温度にまで冷却して延伸を行う。

【0038】フラット延伸の場合は、Tダイなどのシート成形ダイから熔融状態で押し出されるポリオレフィン

樹脂を冷却ローラーなどを用いて一旦冷却固化させたあと、加熱ローラーや赤外線ヒーターなどを用いてポリオレフィン樹脂を所定の温度にまで加熱して延伸を行う。押出機から炭酸ガスを含んだまま押し出す場合は、押出機の先端に取り付けたダイを冷却してポリオレフィン樹脂を固化させて発泡させずに押し出し、固化したポリオレフィン樹脂から炭酸ガスが放散してしまうまで保管しておいてから延伸を行うことで、発泡させずに融点以上の温度で延伸を行うことが出来る。

【0039】(4) 多孔化処理

ポリオレフィン樹脂を延伸して得られた無孔質フィルムに微孔を形成するための多孔化処理は、延伸によって無孔質フィルムの結晶と結晶の間を開裂させる方法や、ポリオレフィン樹脂の非晶性部分を選択的に溶解または熔融する溶媒と接触させて孔を形成させる方法で行うことが出来る。延伸による多孔化処理を行う場合は、延伸したポリオレフィンを熱処理して結晶化度を高めることで、多孔化しやすくすることができる。延伸は1回あるいは複数回に分けて行っても良く、一般にロール延伸法といわれる速度差をもうけた一対のニップロールを通過させて機械軸方向に延伸を行う方法により、ポリオレフィン樹脂のラメラ結晶の間の非晶性部分に亀裂を発生させることができる。

【0040】機械軸方向の延伸のあとに、機械軸方向と直交する方向にクリップテンターなどを用いて延伸して、孔径を大きくしたり、厚みを調整したりすることが出来る。また延伸により多孔化したフィルムの端を固定したまま延伸温度を超える温度に保持することにより、多孔化するための処理によって生じた歪みを除去してセパレーターの寸法安定性を高めることができる。ポリオレフィン樹脂の非晶性部分を選択的に溶解または熔融する溶媒と接触させて、無孔質ポリオレフィン樹脂フィルムを多孔化する処理は、例えば以下のようにして行うことができる。ポリオレフィン樹脂の非晶性部分を選択的に溶解または熔融する溶媒(イ)を加熱して液槽に入れ、無孔質のポリオレフィン樹脂フィルムを液槽の溶媒(イ)に浸漬して膨潤させたあと液槽から取り出し、溶媒(イ)と相溶性があってポリオレフィン樹脂を溶解しない液体(ロ)で洗浄して溶媒(イ)を除去したあと乾燥することにより、多孔化したポリオレフィン樹脂を得ることができる。

【0041】溶媒(イ)としては、パラフィンオイルなどの炭化水素、低級脂肪族アルコール、低級脂肪族ケトン、窒素含有有機化合物、エーテル、グリコール、低級脂肪族エステル、シリコンオイルなどから単独あるいは組み合わせで用いることができる。溶媒(イ)の好ましい温度は、ポリオレフィン樹脂や溶媒(イ)の種類によるが、例えばポリエチレンの場合は、100℃ないし140℃の温度が好ましい。熱処理時間は処理温度が高ければ短く出来、多孔化された後の樹脂の強度を維持する

ために、処理時間は短い方が好ましい。

【0042】液体(ロ)としては、ヘキサンなどの低沸点炭化水素、ハイドロフロロエーテルやハイドロフロロカーボンなどの非塩素含有フッ素系有機溶剤やメチルエチルケトンなどのケトンを用いることが好ましい。得られるセパレーターの孔の大きさや数を調整するために、溶媒(イ)に浸漬されているポリオレフィン樹脂フィルムを延伸することや、液体(ロ)で洗浄して乾燥したあとの多孔化したポリオレフィン樹脂フィルムを延伸することもできる。また、溶媒(イ)に浸漬して膨潤したポリオレフィン樹脂フィルムがたるむ場合は、たるみを取り除くために、ポリオレフィン樹脂フィルムを溶媒(イ)で満たされた液槽から引き取る速度を、液槽に送る速度より大きくしてもよい。

【0043】以上のようにして得られる本発明のポリオレフィンセパレーターは、高い強度と低い孔閉塞温度と高い温度域での寸法安定性を兼ね備えたものであり、ポリオレフィンセパレーターの強度は電池を製造する際の短絡不良を少なくするために20g/μm以上であり、孔閉塞温度は電池が過充電状態に至った場合に速やかに電流を遮断するために135℃以下であり、135℃における収縮率は電池が加熱されたりした場合に短絡を防ぐために30%以下である。

【0044】本発明を実施例に基づいて説明する。実施例における多孔質フィルムの物性の評価方法は次の通りである。

(a) 厚み

尾崎製作所製ダイヤルゲージPEACOK No. 25を用いて測定した。

(b) 気孔率

厚みと面積からサンプルの体積を求め、質量を測定して、次の式を用いて気孔率を求めた。

$$\text{気孔率}(\%) = (1 - (\text{質量} / \text{樹脂密度}) / \text{体積}) \times 100$$

(c) 突刺強度

カトーテック製圧縮試験機KES-G5に、先端の曲率半径が0.5mmの針をとりつけ、突刺速度2mm/秒で突刺試験を行い、最大突刺荷重を突刺強度(g)とした。突刺試験は23℃の温度に調整された室内で行った。

(d) 透気度

JIS P-8117に準拠したガーレー式透気度計を用いて測定した。

(e) 熱収縮率

セパレーターから縦横10cm角のサンプルを切り取り、温度が135℃に設定されたオープン中に30分間放置したあと、サンプルの4辺の長さを測定して平均し加熱後の長さとした。収縮率は以下の式で求めた。

$$\text{収縮率}(\%) = [10(\text{cm}) - \text{加熱後の長さ}(\text{cm})] / 10(\text{cm}) \times 100$$

(f) 孔閉塞温度

【0045】図1に孔閉塞温度の測定装置の概略図を示す。1は微多孔膜であり、2A及び2Bは厚さ10μmのNi箔、3A及び3Bはガラス板である。4は電気抵抗測定装置(安藤電気LCRメーターAG4311)であり、Ni箔(2A、2B)と接続されている。5は熱電対であり温度計6と接続されている。7はデーターコレクターであり、電気抵抗測定装置4及び温度計6と接続されている。8はオープンであり、微多孔膜を加熱する。

【0046】さらに詳細に説明すると、微多孔膜1には規定の電解液が含浸されており、図1(B)に示すようにNi箔2A上にMDのみテフロン(登録商標)テープで止められた形で固定されている。Ni箔2Bは図1(C)に示すように15mm×10mmの部分を残してテフロンテープでマスキングされている。Ni箔2AとNi箔2Bを微多孔膜1を挟むような形で重ね合わせ、さらにその両側からガラス板3A、3Bによって2枚のNi箔を挟み込む。2枚のガラス板は市販のクリップではさむことにより固定する。図1(A)に示した装置を用い、連続的に温度と電気抵抗を測定する。なお、温度は2℃/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は1kHzの交流にて測定する。孔閉塞温度とは微多孔膜1の電気抵抗値が10³Ωに達する時の温度と定義する。

【0047】なお、規定の電解液組成とは下記の通りである。

溶媒：炭酸プロピレン/炭酸エチレン/γブチラクトン=1/1/2 体積

%溶質：上記溶媒にてホウフッ化リチウムを1mol/リットルの濃度になるように溶かした。

【0048】

【実施例1】原料樹脂として、粘度平均分子量が109万の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が39万の高密度ポリエチレンを45wt%と55wt%の比率で高速ミキサーで混合したポリエチレン混合物を用いた。押し出し成形は、先端にギャボンとスリットの巾が100mmで間隙が1mmであるスリットダイを取り付けたL/D比が3であるシリンダーブロックが15個連結されたシリンダーと直径が35mmであるスクリーからなる同方向回転二軸押出機を用いた。

【0049】二軸押出機の最上流のシリンダーブロックに設けたフィード口からは、定量フィーダーを用いてポリエチレン混合物を1時間あたり10kg供給した。二軸押出機のシリンダーとスリットの温度が200℃となるように、シリンダーとスリットダイの電熱ヒーターの電流と冷却水の水量を調節し、二軸押出機のスクリーは1分間当たり300回転の回転速度で回転させ、スリットダイから樹脂を押し出した。押し出される熔融状態のポリエチレンを内部に冷却水を通したニップローラーを用いて冷却固化しながら引き取って板状のサンプルを

作った。このサンプルの同時二軸延伸を岩本製作所製二軸延伸機を用いて行った。延伸速度は10mm/秒であった。延伸温度を120℃から5℃間隔に150℃まで変えて延伸を行い、各々の延伸温度で破膜する直前の最大延伸倍率を求めた。

【0050】最も延伸倍率が高い延伸条件は、135℃で縦横10倍であった。135℃で縦横10倍に延伸した薄膜130℃に加熱した流動パラフィンに2分間浸漬したあと、メチルエチルケトンに24時間浸漬して流動パラフィンを除去し、常温常圧で24時間乾燥した。得られたセパレーターは、粘度平均分子量が62万、厚みが17μm、気孔率が45%、透気度が320秒、突刺強度が520g、135℃の熱収縮率は22%、孔閉塞温度は134℃であった。

【0051】

【実施例2】実施例1のスリットダイを、円環状のスリットの外径が10mmで内径が8mmである円筒ダイに取り替えた以外は、実施例1と同じポリエチレン混合樹脂を同じ条件で押し出した。円筒ダイのインナーダイに設けた管より圧縮した空気を、管状に押し出された樹脂の内部に送り、チューブラー延伸を行った。管状に押し出された樹脂の外側に、エアリングを設けて、エアリングから20℃に調整された空気を吹き出して、管状の樹脂を冷却することにより、チューブラー延伸が一定の位置で開始するように樹脂の温度を調整した。チューブラー延伸された薄膜は、デフレーターロールにより折り畳んで、金属ローラーとゴムローラーのニップロールを通して引き取った。

【0052】延伸され折り畳まれた2枚重ねの薄膜の幅は142mmであり、円筒ダイの円環状スリットの外径10mmより、幅方向の延伸倍率は9倍となる。円筒ダイの円環状スリットの面積と押出量とから計算される円筒ダイから押し出される樹脂の線速度とニップロールの引き取り速度の比から、機械方向の延伸倍率は9.5倍であった。チューブラー延伸された薄膜を実施例1と同じ条件で多孔化処理を行った。得られたセパレーターは、粘度平均分子量が63万、重量平均分子量/数平均分子量が13、厚みが16μm、気孔率が47%、透気度が290秒、突刺強度が470g、135℃の熱収縮率は21%、孔閉塞温度は133℃であった。

【0053】

【実施例3】原料樹脂として、粘度平均分子量が320万の高分子量ポリエチレンと粘度平均分子量が39万の高密度ポリエチレンを45wt%と55wt%の比率で高速ミキサーで混合したポリエチレン混合物を用いた。押し出し成形は、先端にギヤポンプとスリットの巾が100mmで間隔が1mmであるスリットダイを取り付けたL/D比が3であるシリンダーブロックが15個連結されたシリンダーと直径が35mmであるスクリュウからなる同方向回転二軸押出機を用いた。二軸押出機の最

上流のシリンダーブロックに設けたフィード口からは、定量フィーダーを用いてポリエチレン混合物を1時間あたり10kg供給し、押出機の最上流側から6番めのシリンダーに設けた注入孔から炭酸ガスを15MPaの圧力で注入した。炭酸ガスは計量器に乗せた液化炭酸ガスボンベから取り出しプランジャーポンプを用いて押出機内に圧入した。炭酸ガスの注入量を計量器の質量の減少量より求め、1時間あたり1kgの注入量となるようにプランジャーポンプの送液速度を調整しながら押し出し成形を行った。

【0054】プランジャーポンプや配管の内部で炭酸ガスが気化して送液量変動しないように、プランジャーポンプや配管は冷凍機で冷却したエチレングリコールで冷却した。押出機に注入した炭酸ガスは、押出機の最下流側から3番目のシリンダーに設けたベントポートから排出して、押出機から押し出されるポリオレフィン樹脂が発泡しないように押し出し成形を行った。二軸押出機のシリンダーとスリットの温度が200℃となるように、シリンダーとスリットダイの電熱ヒーターの電流と冷却水の水量を調節し、二軸押出機のスクリュウは1分間あたり300回転の回転速度で回転させた。

【0055】中空の内部に冷却水を通して冷却するニップロールを用いて、スリットダイから押し出される溶融状態のポリエチレンを冷却固化しながら引き取って板状のサンプルを作った。このサンプルの同時二軸延伸を岩本製作所製二軸延伸機を用いて行った。延伸速度は10mm/秒であった。延伸温度を120℃から5℃間隔に150℃まで変えて延伸を行い、各々の延伸温度で破膜する直前の最大延伸倍率を求めた。最も延伸倍率が高い延伸条件は、135℃で縦横10倍であった。135℃で縦横10倍に延伸した薄膜130℃に加熱した流動パラフィンに2分間浸漬したあと、メチルエチルケトンに24時間浸漬して流動パラフィンを除去し、常温常圧で24時間乾燥した。得られたセパレーターは、粘度平均分子量が62万、厚みが17μm、気孔率が45%、透気度が320秒、突刺強度が520g、135℃の熱収縮率は22%、孔閉塞温度は134℃であった。

【0056】

【比較例1】押し出す樹脂を粘度平均分子量が50万の高密度ポリエチレンに変えた以外は実施例1と同じ押出機を用いて同じ条件でポリエチレンシートを押し出した。得られたポリエチレンシートの重量平均分子量は47万、重量平均分子量/数平均分子量は6であった。実施例1と同じ条件でポリエチレンシートの延伸を試みたが、延伸することができなかった。

【0057】

【比較例2】押し出す樹脂を粘度平均分子量が230万の高分子量ポリエチレンに変えて、実施例1と同じ押出機を用いて同じ条件で押し出し、ポリエチレンシートを得た。得られたポリエチレンシートの粘度平均分子量は

218万、重量平均分子量/数平均分子量は5であった。ポリエチレンシートを実施例1と同じ延伸機を用いて延伸を行ったところ、延伸温度が145℃の場合にもっとも高倍率で延伸することができたが、延伸倍率は縦5倍横5倍と小さいものであった。実施例1と同じ条件で多孔化したセパレーターは、厚みが16 μ m、気孔率が49%、透気度が1300秒、突き刺し強度が220g、135℃での収縮率が23%、孔閉塞温度が135℃であった。

【0058】

【比較例3】実施例3に用いたポリエチレンを口径が30mmでL/D比が24の単軸押出機を用いて押し出した。単軸押出機の先端には実施例2に用いた円筒ダイを取り付け、実施例2と同じ方法でチューブラー延伸を試みたが、円筒状の押し出される樹脂が破れるため、熔融状態でチューブラー延伸を行うことが出来なかった。破れた樹脂の破片を観察したところ、ツブ状の熔融していない樹脂がみられた。

【0059】

【発明の効果】本発明のポリオレフィンセパレーターは、高い強度と低い孔閉塞温度と低い収縮率を有するセパレーターであって、特にリチウムイオン二次電池に用いるセパレーターとして極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(A) 孔閉塞温度を測定する装置の全体概略図である。

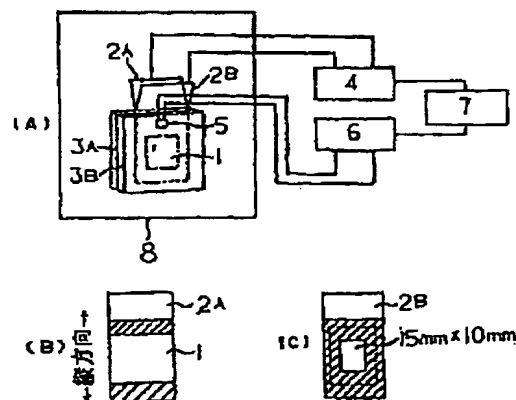
(B) 図1のNi箔(2A)面での断面図である。

(C) 図1のNi箔(2B)面での断面図である。

【符号の説明】

- 1 : 微多孔膜
- 2A、2B : Ni箔
- 3A、3B : ガラス板
- 4 : 電気抵抗測定装置
- 5 : 熱電対
- 6 : 温度計
- 7 : データーコレクター
- 8 : オープン

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

メモード(参考)

// B 2 9 K 23:00

B 2 9 K 23:00

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

31:14

31:14

C 0 8 L 23:00

C 0 8 L 23:00

Fターム(参考) 4F074 AA17 AB01 AB05 CA01 CA02
CA03 CB03 CB17 CC02 DA08
DA22 DA24 DA49
4F210 AA03 AA05 AA06 AE10 AG01
AG20 AH81 QC05 QG01
4F212 AA04C AG01 AG20 UA04
UA13 UA15 UB02 UW21 UW32
5H021 BB02 BB05 EE04 HH00 HH06
HH07